

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002267391

WPI Acc No: 1979-66595B/197937

**Image recording material for electrophotographic reproduction - has
charge generating layer consisting of hydrogenated amorphous silicon**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: HIRAI Y; KOMATSU T; NAKAGAWA K; FUKUDA T; MISUMI T

Number of Countries: 004 Number of Patents: 025

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2908123	A	19790906				197937	B
GB 2018446	A	19791017				197942	
JP 54116930	A	19790911				197942	
JP 54121743	A	19790921				197944	
JP 54143645	A	19791109				197951	
GB 2018446	B	19830223				198308	
JP 58075155	A	19830506				198324	
JP 58075156	A	19830506				198324	
JP 58075157	A	19830506				198324	
JP 59052251	A	19840326				198418	
US 4461819	A	19840724				198432	
US 4551405	A	19851105				198547	
US 4557990	A	19851210				198601	
US 4613558	A	19860923				198641	
JP 86061102	B	19861224				198703	
JP 86061103	B	19861224				198703	
DE 2954552	A	19870423				198717	
DE 2954551	A	19870430				198718	
JP 87016419	B	19870413				198718	
US 4670369	A	19870602				198724	
DE 2908123	C	19870723				198729	
DE 2954551	C	19890209				198906	
DE 2954552	C	19890209				198906	
JP 89009623	B	19890217				198911	
US 35198	E	19960402	US 7916986	A	19790302	199619	
			US 81269846	A	19810603		
			US 90633293	A	19901224		
			US 93121252	A	19930915		

Priority Applications (No Type Date): JP 7851851 A 19780428; JP 7824628 A
19780303; JP 7829030 A 19780314

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 35198	E	23	G03G-005/082		Cont of application US 7916986 Cont of application US 90633293 Reissue of patent US 4461819

Abstract (Basic): DE 2908123 A

The image recording material for electrophotographic reproduction has a charge generating or delivering layer that produces movable carriers when excited by electromagnetic waves extending from i.r. to u.v. This layer is formed from hydrogenated amorphous silicon. The carriers are injected into a charge transmission layer which transports them. This layer consists of an organic coupler. Both layers are supported on a substrate. The coupled can be an organic photo-conductive substance.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

昭54—143645

⑫Int. Cl.²

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和54年(1979)11月9日

G 03 G 5/04 //

1 0 2

103 K 11

7381—2H

H 01 L 31/08

99(5) J 42

6655—5F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 24 頁)

⑮電子写真用像形成部材

東京都新宿区西落合3—12—21

⑯特 願 昭53—51851

⑰発 明 者 三角輝男

⑱出 願 昭53(1978)4月28日

取手市大字取手甲65 キヤノン

⑲発 明 者 小松利行

株式会社内

川崎市高津区久地645

同 福田忠治

同 中川克巳

川崎市幸区鹿島田1080の1

東京都大田区田園調布2—49—

⑳出 願 人 キヤノン株式会社

15

東京都大田区下丸子3丁目30番

同 平井裕

2号

㉑代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

ものである特許請求の範囲第1項の電子写真用像形成部材

1. 発明の名称

電子写真用像形成部材

(4) 有機化合物から成る層は、アモルファスシリコン系層に於いて充分なるキャリアーが

2. 特許請求の範囲

(1) 層中に空乏層を有し、電磁波励起によつて、移動可能なキャリアーを発生するところの

リコン系層に於いて充分なるキャリアーが

アモルファスシリコン系層と、該層とは、前記層

生され得る様に照射される電磁波が透過し得

中で発生したキャリアーが効率良く注入される関係になつていて、該注入されたキャリアー

る層として設けられている特許請求の範囲第

一を効果的に伝送するための、有機化合物から成る層、とが積層されていることを特徴と

2項乃至第3項の電子写真用像形成部材

する電子写真用像形成部材

(5) 空乏層が、照射される電磁波の作用を受け

て移動可能なキャリアーを発生する層として

設けられている特許請求の範囲第1項乃至第

4項の電子写真用像形成部材

(2) 有機化合物が、電子移動度の比較的大きい

(6) 空乏層が、P⁺型、P型、n型、n⁺型及びi

型のアモルファスシリコン層の中の異なる二

ものである特許請求の範囲第1項の電子写真

組が積層されて形成された接合部である特許

用像形成部材

請求の範囲第5項の電子写真用像形成部材。

(3) 有機化合物が、正孔移動度の比較的大きい

(7) 二つの異なるアモルファスシリコン層の一

るが、 n^+ 型又はP型で、他方が n^+ 型又は n 型である特許請求の範囲第6項の電子写真用像形成部材。

(8) 異なるアモルファスシリコン層の一方が n 型で、他方が p^+ 型、 p 型、 n 型及び n^+ 型の中の1つである特許請求の範囲第6項の電子写真用像形成部材。

(9) 空乏層に関して、電磁波の照射される側にある層は、空乏層に於いて充分なるキャリアーが発生され得る様に、照射される電磁波が透過し得る層として設けられる特許請求の範囲第6項乃至第8項の電子写真用像形成部材。

(10) 支持体と光導電層との間に障壁層が形成されている特許請求の範囲第1項乃至第9項の電子写真用像形成部材。

(11) 電気絶縁層が更に設けられている特許請求

の範囲第1項乃至第9項の電子写真用像形成部材

3. 発明の詳細な説明

本発明は、光（ここでは広義の光で、紫外線、可視光線、赤外光線、X線、 γ 線等を示す）の様な電磁波を利用して像形成するのに使用される電子写真用像形成部材に関する。

従来、電子写真用像形成部材の光導電層を構成する光導電材料としては、Se、CdS、ZnO等の無機光導電材料やポリ-Nビニルカルbazン(PVK)、トリニトロフルオレンン(TNF)等の有機光導電材料(OPC)が一般的に使用されている。

而乍ら、これ等の光導電材料を使用する電子写真用像形成部材に於いては、未だ諸々の解決され得る可き点があつて、ある程度の条件緩和

をして、個々の状況に応じて各々適当な電子写真用像形成部材が使用されているのが実情である。

例えば、Seを光導電層形成材料とする電子写真用像形成部材は、Se単独では、例えば可視光領域の光を利用する場合その分光感度領域が狭いのでTeやAsを添加して分光感度領域を拡げることが計られている。

而乍ら、この様な、TeやAsを含むSe系光導電層を有する電子写真用像形成部材は、確かに分光感度領域は改良されるが、光疲労が大きく、同一原稿を連続的に繰返しコピーすると複写像の画像濃度の低下やバックグラウンドの汚れ（白地部分の汚れで所謂カブリ）を生じたり、又、引続き他の原稿をコピーすると前の原稿の画像が残像として複写される（ゴースト

現像）等の欠点を有している。

而も、Se、殊にAs、Teは人体に対して極めて有害な物質であるので、製造時に於いて、人体への接触がない様な製造装置を使用する工夫が必要であつて、装置への資本投下が著しく大きい。更には、製造後に於いても、光導電層が露呈していると、クリーニング等の処理を受けの際、光導電層表面は直接摺擦される為に、その一部が削り取られて、現像剤中に混入したり複写機内に飛散したり、複写画像中に混入したりして、人体に接触する原因を与える。

又、Se系光導電層は、その表面がコロナ放電に、連続的に多数回繰返し晒されると、層の表面付近が結晶化又は酸化を起して光導電層の電気的特性の劣化を招く場合が少なくない。或いは又、光導電層表面が露呈していると、静電

潜像の可視化（現像）に際し、液体现像剤を使用する場合、その溶剤と接触する為に耐溶剤性（耐液現性）に促れていることが要求されるが、この点に於いて、Se系光導電層は必ずしも条件を満足しているとは断言し難い。

又、別には、Se系光導電層は、通常の場合真空蒸着によつて形成されるので、その為の装置への著しい資本投下を必要とし且つ所望の光導電特性を有する光導電層を再現性良く得る為には、蒸着温度、蒸着基板温度、真空度、蒸着速度、冷却速度等の各種の製造パラメーターを厳密に調整する必要がある。

又、Se系光導電層は、電子写真用像形成部材の光導電層としての高暗抵抗を保有させるために、アモルファス状態に形成されるが、Seの結晶化が約85℃と極めて低い温度で起る為に、

を適当な基体上に、ドクターブレード法、ディッピング法等の塗布方法で塗布した後固化させるだけで形成することが出来るので、Se系光導電層を有する電子写真用像形成部材に較べ製造装置にそれ程の資本投下をする必要がないばかりか、製造法自体も簡便且つ容易である。

而乍ら、バインダー系光導電層は、基本的に導成材料が光導電材料と樹脂結着剤の二成分系であるし、且つ光導電材料粒子が樹脂結着剤中に均一に分散されて形成されている特殊性の為に、光導電層の電気的及び光導電的特性や物理的・化学的特性を決定するパラメーターが多く、斯かるパラメーターを厳密に調整しなければ所望の特性を有する光導電層を再現性良く形成することが出来ず、歩留りの低下を招き生産性に欠けるという欠点がある。

特開昭54-143645(3)

製造後の取扱い中に又は使用中に於ける周囲温度や画像形成プロセス中の他の部材との摩擦による摩擦熱の影響を多分に受けて結晶化現像を起し、暗抵抗の低下を招き易いという耐熱性上にも欠点がある。

一方、ZnO、CdS等を光導電層形成材料として使用する電子写真用像形成部材は、その光導電層が、ZnOやCdS等の光導電材料粒子を適当な樹脂結着剤中に均一に分散して形成されている。この、所謂バインダー系光導電層を有する電子写真用像形成部材は、Se系光導電層を有する電子写真用像形成部材に較べて製造上に於いて有利であつて、比較的製造コストの低下を計ることが出来る。即ち、バインダー系光導電層は、ZnOやCdSの粒子と適当な樹脂結着剤とを適当な溶剤を用いて懸液として調合した塗布液

又、バインダー系光導電層は分散系という特殊性故に、層全体がポーラスになつており、その為に湿度依存性が著しく、多湿雰囲気中で使用すると電気的特性の劣化を来し、高品質の複写画像が得られなくなる場合が少なくない。

更には、光導電層のポーラス性は、現像の際の現像剤の層中への侵入を招来し、離型性、クリーニング性が低下するばかりか使用不能を招く原因ともなり、殊に、液体现像剤を使用すると毛管現象による促進をうけてそのキャリア溶剤と共に現像剤が層中に浸透するので上記の点は甚しいものとなるので、光導電層表面を被覆層で覆うことが必要となる。

而乍ら、この被覆層を設ける改良も、光導電層のポーラス性に起因する光導電層表面の凹凸性故に、その界面が均一にならず、光導電

層と表面被覆層との接着性及び電気的接触性の良好な状態を得る事が仲々困難であるという欠点がある。

又、CdS を使用する場合には、CdS 自体の人体への影響がある為に、製造時及び使用時に於いて、人体に接触したり、或いは周囲環境下に飛散したりすることのない様にする必要がある。

ZnO を使用する場合には、人体に対する影響は殆んどないが、ZnO のバインダー系光導電層は光感度が低い、分光感度領域が狭い、光疲労が著しい、光応答性が遅い等の欠点を有している。

又、最近注目されている PVK や TNF 等の有機光導電材料を使用する電子写真用像形成部に於いては、表面が導電処理されたポリエチレンテレフタレート等の適当な支持体上に PVK

に供しているのが現情である。

従つて、上述の諸問題点の解決された優れた電子写真用像形成部材が得られる様な電子写真用像形成部材の光導電層形成材料としての第3の材料が所望されている。

その様な材料として最近有望視されているものの中にアモルファスシリコン（以後 a-Si と略記する）がある。

a-Si 膜は、開発初期のころは、その製造法や製造条件によつて、その構造が左右される為に種々の電気的特性・光学的特性を示し、再現性の点に大きな問題を抱えていた。例えば、初期に於いて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成された a-Si 膜は、ボイド等の欠陥を多量に含んでいて、その為に電気的性質も光学的性質も大きく影響を受け、基礎物性の研究材料

特開昭54-143645(4)

や TNF 等の有機光導電材料の塗膜を形成するだけで光導電層を形成出来るという製造上に於ける利点及び可撓性に長けた電子写真用像形成部材が製造出来るという利点を有するものであるが、他方に於いて、光感度が低い、例えば像形成に使用する光が可視光領域とした場合分光感度領域が狭く且つ短波長側に片寄っている等の欠点を有し、極限定された範囲でしか使用に供されていない。

この様に、電子写真用像形成部材の光導電層形成材料として従来から指摘されている光導電材料を使用した電子写真用像形成部材は、利点と欠点を併せ持つ為に、ある程度、製造条件及び使用条件を持つ為に、ある程度、製造条件及び使用条件を緩和して、各々の使用に合う適当な電子写真用像形成部材を各々に選択して実用

としてもそれ程注目されてはならず、応用の為の研究開発もなされなかつた。而乍ら、アモルファスでは p、n 制御が不可能とされていたのが、a-Si に於いて、1976 年初頭にアモルファスとしては初めて p-n 接合が実現し得るという報告 (Applied Physics Letter; Vol 28, No 2, 15 January 1976) が成されて以来、大きな関心が集められ、以後上記の不純物のドーピングによつて p-n 接合が得られることに加えて結晶性シリコン (C-Si と略記する) では非常に弱いルミネセンスが a-Si では高効率で観測されるという点から、主として太陽電池への応用に研究開発力が注がれて来ている。

この様に、これ迄に報告されている a-Si 膜は、太陽電池用として開発されたものである

ので、その電気的特性・光学的特性の点に於いて、電子写真用像形成部材の光導電層としては使用し得ないのが実情である。即ち、太陽電池は、太陽エネルギーを電流の形に交換して取り出すので、S/N比が良いだけでなく、効率良く大きな電流を取り出すには、 $a-Si$ 膜の抵抗はある程度小さくしなければならないが、余り抵抗が小さ過ぎると光感度が低下し、S/N比が悪くなるので、その特性の一つとしての抵抗は $10^3 \sim 10^5 \Omega \cdot cm$ 程度が要求される。而乍らこの程度の抵抗（暗抵抗：暗所での抵抗）を有する。 $a-Si$ 膜は、電子写真用像形成部材の光導電層としては、余りにも抵抗（暗抵抗）が低過ぎて、そのままでは現在、知られている電子写真法を適用するのでは全く使用し得ない。

又、電子写真用像形成部材の光導電層形成材

料としては、明抵抗（光照射時の抵抗）が暗抵抗に較べて2〜4桁程度小さいことが要求されるが、従来、報告されている $a-Si$ 膜では精々2桁程度で、この点に於いても従来の $a-Si$ 膜では、その特性を充分満足し得る光導電層とは成り得なかつた。

又、別には、 $a-Si$ 膜に関するある報告によれば、例えば、暗抵抗が $\approx 10^{10} \Omega \cdot cm$ である $a-Si$ 膜は光電利得（入射 photon 当りの光電流）が低下しており、この点に於いても、従来の $a-Si$ 膜はそのままでは完全な電子写真用像形成部材の光導電層とは成り得なかつた。

本発明は上記の諸点に鑑み成されたもので、 $a-Si$ に就いて電子写真用像形成部材への応用という観点から総合的に鋭意研究検討を続けた結果ある特性を有する特定の層構造の $a-Si$ 層と

も以下に詳述する有機化合物の層とを積層すれば、得られる電子写真用像形成部材は実用的に充分使用し得るばかりでなく、従来の電子写真用像形成部材と較べてみても殆んどどの点に於いて凌駕していることを見出した点に基づいている。

本発明は、製造時に於いては、製造設備のクロージングシステム化が容易に出来るので、人体に対する悪影響を避けることが出来、又、一旦製造されたものは使用上に際し、人体ばかりかその他の生物、更には自然環境に対して影響がなく無公害であつて、殊に耐湿性に優れ、電子写真特性が常時安定していて、殆んど使用環境に限定を受けない全環境型であり、耐光疲労に著しく長く、繰返し使用に際しても劣化現象を起さない電子写真用像形成部材を提供することを主たる目的とする。

本発明の他の目的は、湿度が高く、ヘーフトー

ンが鮮明に出て且つ解像度の高い、高品質画像を得る事が容易に出来る電子写真用像形成部材を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、光感度が高く、分光感度領域も略々全可視光域を覆つていて、且つ暗減衰速度が小さくて光応答性も速い電子写真用像形成部材を提供することである。

本発明の更に他の目的は静電像形成後現像を行なうまでの時間及び現像に要する時間に対する制約の少ない電子写真用像形成部材を提供することである。

本発明の所期の目的は、電子写真用像形成部材として、層中に空乏層を有し、電磁波励起によつて、移動可能なキャリアーを発生すること

ろの α -Si 系層と、該層とは、前記層中で発生したキャリアが効率良く注入される関係になつていて、該注入されたキャリアを効果的に輸送する為の有機化合物から成る層、とを積層して設けた構成とすることによつて達成される。

本発明の電子写真用像形成部材の最も代表的な構成例が第1図及び第2図に示される。

第1図に示される電子写真用像形成部材1は、電子写真法の実施に適用される像形成部材用の支持体2、 α -Si系層3、有機化合物から成る層4から構成されており、 α -Si系層3中には空乏層6が形成され、層4は、自由表面5を有している。

本発明に於ける α -Si系層中に形成される空乏層6は、像形成部材1に静電像を形成する

プロセス中の一工程である電磁波照射工程の際に、照射される電磁波の作用を受けて、移動可能なキャリアを生成する層としての機能を有する。

本発明に於いては、 α -Si系層3が上記の様な機能を有する空乏層6を有するものとされる為、像形成部材1に電磁波を照射する方向に応じて、実質的にコントラストの充分とれた静電像が形成されるのに充分なキャリアが空乏層6中に於いて発生され得る様に、即ち、前記電磁波が空乏層6に充分到達し得る様に、支持体2と層4の何れか一方を形成する必要がある。

即ち、例えば、第1図に於いて、層4側より電磁波を照射する場合には、層4は、空乏層6に於いて充分なるキャリアが発生される様な

量の電磁波が透過し、空乏層6に到達し得る様に、材料の選択及び層厚を決定して設けられる必要があり、逆に、支持体2側より電磁波を照射する場合には、支持体2が前記の条件の場合の層4の様に材料の選択及び層厚を決定して設けられる必要がある。

又、第1図に示される像形成部材1に於いては、支持体2上に α -Si系層3が形成され、該 α -Si系層3上に層4が形成されているが、斯かる層構成は、必ずしも本発明を限定するものではなく、支持体2を層4側に設け、 α -Si系層3が自由表面を有する層構成としても良い。この層構成で、 α -Si系層3側より電磁波を照射する場合には、有機化合物の層4及び支持体2は、先述した様な、空乏層6に於いて充分なるキャリアが発生される様な量の

電磁波が空乏層6に到達し得る様にはする必要がない。而乍ら、逆に支持体2側より電磁波を照射する場合には、支持体2及び層4は、先述した様に、空乏層6に於いて充分なるキャリアが発生される様な量の電磁波が空乏層6に到達し得る様に材料の選択及び層厚を決定して設ける必要がある。

~~層4は、自由表面を有する自由表面を有し、該層4中には空乏層6が形成される。~~

本発明に於いて、 α -Si系層3中に空乏層6を設けるには、層3を、下記のタイプの α -Siの中のもの少なくとも二種類を選択し、異なるタイプのものが接合される状態として層形成することによつて成される。

- ① n型 α -Si …… ドナー (donor) のみを含むもの、或いは、ドナーとアクセプター

(acceptor) との両方を含み、ドナーの濃度 (Nd) が高いもの。

② n⁺型 a-Si ……①のタイプの中で特に n 型特性の強い (Nd がより高い) もの。

③ p 型 a-Si ……アクセプターのみを含むもの。或いは、ドナーとアクセプターとの両方を含み、アクセプターの濃度 (Na) が高いもの。

④ p⁺型 a-Si ……③のタイプの中で特に p 型特性の強い (Na がより高い) もの。

⑤ i 型 a-Si ……Na ≒ Nd ≒ 0 のもの又は Na ≒ Nd のもの。

即ち、空乏層 6 は、例えば、所望に従った表面特性を有する支持体 2 上に、先ず、i 型の a-Si 層を所定の層厚で形成し、次いで該 i 型 a-Si 層上に p 型の a-Si 層を形成すると

接合が成されており、又、内部層・外部層のエネルギーバンドは滑らかに接合されている。更に空乏層 6 には、該層の形成の際に、形成された固有の電界 (拡散電位) (エネルギーバンドの傾き) が存在している。この為、キャリアー生成効率が良くなるばかりか、又、生成したキャリアーの再結合確立が減少し、即ち、量子効率が増大し、応答速度が速くなり、残留電荷の発生を防ぐという効果が生ずる。

従つて、本発明に於いては空乏層 6 内に於いて、光の様な電磁波の照射によつて生成されたキャリアーは静電像の形成に有効に働くという利点が存する。

又、本発明の像形成部材は、その特長をより効果的に利用する為、静電像を形成する際、a-Si 系層 3 中に形成されている空乏層 6 に、

特開 昭 54-143645 (特)
とによつて i 型 a-Si 層と p 型 a-Si 層と

の接合部として形成される (以後、空乏層 6 に関して支持体 2 側の a-Si 層を内部層、自由表面 5 側の a-Si 層を外部層と称する) 。結果、空乏層 6 は、異なるタイプの a-Si 層が接合される様に、層 3 を形成した場合に、内部 a-Si 層と外部 a-Si 層との境界近移領域に形成される。

本発明に於ける空乏層 6 は定常状態では、フリーキャリアーの枯渇した状態となつていて、所謂真性半導体としての挙動を示す。

本発明に於いては、a-Si 系層 3 を構成する層である内部層 7 と外部層 8 とが同一材料である a-Si で構成され、その接合部 (空乏層 6) はホモ (homo) 接合となつていて、内部層 7 と外部層 8 とは電氣的・光學的に良好な

逆バイアス (逆方向バイアス) となる様な電圧が印加される様に帯電極性を選択して、自由表面に帯電処理が施される。この逆バイアスが空乏層 6 に印加されると、空乏層 6 の層厚は、該層 6 に印加される電圧の略 1/2 乗の大きさに増加する。例えば、高電圧 (10⁴ V/cm 以上) 下では、空乏層 6 の厚さは帯電処理を施さない時の厚さに比べて、数倍から数十倍にもなる。又、空乏層 6 への逆バイアス印加は接合によつて形成された固有の電界 (拡散電位) を更に急峻なものとする。

この事は、先に述べた効果を一層顕著なものとする。

本発明に於いては、前述した如く、内部層 7 と外部層 8 とが同一材料で形成され、空乏層 6 は、内部層 7 と外部層 8 の接合によつて形成さ

れるので、 $a-Si$ 系層3全体が連続した製造工程の下に形成することが出来るという利点も存する。

空乏層6の層厚としては、接合させる内部層7と外部層8の誘電率や両層の接合前のフェルミレベルの差、即ち、接合される $a-Si$ 層を前記の①～⑤のタイプに制御する為に層中にドーピングされる不純物の密度によつて決定され、殊に不純物のドーピング量を調整することで数 \AA ～数 μ 迄変化させる事が出来る。

そして、前述した如く、逆バイアスによる空乏層6の層厚の拡がりのため逆バイアスをして使用する場合には、数百 \AA ～数十 μ までにもひろげて用いることができる。従つて、逆バイアスの程度によつて空乏層6の層厚は、適宜変化させられる。

固有の電界の単位厚さ当りの強さは、層の厚さに逆比例するので、この点に限れば、空乏層6の厚さは薄い方がよいものとされる。

従つて本発明に於いては、その目的が充分達成される様にする為に上記2点が考慮される必要がある。即ち本発明に於いては電磁波照射によるキャリアーの生成を大部分空乏層6中で行うので、像形成部材1に電磁波照射する際の照射方向に従つて、内部層7と外部層8の何れか一方を、コントラストの充分とれた静電像が形成されるのに十分なキャリアーが空乏層6中に於いて発生され得る様に、即ち、照射される電磁波が空乏層6に充分到達し得る様に形成される必要がある。ところで、通常の使用に供される電子写真用像形成部材に於いては照射される電磁波として可視光が採用されている。従つて

但し、高電界の逆バイアスを空乏層6上に印加させる場合、トンネリングやなだれ破壊をおこさない程度に、後述する不純物の濃度と印加電圧を決定する必要がある。つまり、不純物濃度があまりに高濃度の場合、比較的低い逆バイアスでトンネリングやなだれ破壊を生じて、空乏層5の充分な拡がり(電気容量の減少)と空乏層6への充分な電界を得ることが出来なくなる。

本発明に於いては、空乏層6は、電磁波を吸収してキャリアーを生成する役目を荷うことがらすれば、空乏層6に入射して来る電磁波を可能な限り吸収する様にする為に層を厚くするのが良い。而乍ら、他方に於いて、空乏層6に於いて生成されたキャリアーの再結合確率を低下させる重要因子である、空乏層6に形成される

$a-Si$ の光吸収係数が波長領域400～700nmの範囲で $5 \times 10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であるから、先の目的を達成する為には、少なくとも帯電処理が成された際、 $a-Si$ 系層に就いて光照射側の層表面から5000 \AA 以内に空乏層6の少なくとも一部が存在する様に、光照射側の層として内部層7又は外部層8の何れか一方を形成する必要がある。又、該層厚の下限としては、基本的には、内部層7と外部層8の接合によつて空乏層6が形成されさえすれば良いとする点から、薄い方が電磁波の照射量に対する空乏層6中でのキャリアー発生効率を増大させる事が出来るので、製造技術的に可能な限り厚さは薄くされる。

ところでp型(p^+ 型も含む)やn型(n^+ 型も含む)とされた $a-Si$ 層は、不純物濃度によ

つてその暗抵抗が大きく変化し、そのほとんどが従来の電子写真的観点からすれば、暗抵抗が低く過ぎて全く使用できないものである。

その理由は、余り抵抗の小さいものでは暗電位が形成される際に層の相方向への電荷の逃げを防ぐだけの表面抵抗がないため、高感度な潜像がつかれないことと、熱励起フリーキャリアと光励起フリーキャリアとの差がなくなつてしまうために暗電位が形成されないからである。

而乍ら、本発明に於いては、 $a-Si$ 系層が自由表面を有する層として形成された電子写真用像形成部材であつても前述した空乏層6への逆バイアスによる空乏層6の層厚の拡がりがあり、この拡がりはフリーキャリアの掃き出しを意味しており、このことは外部層が比較的抵抗であつても見掛け上高抵抗の働きをすること

る。

この理由から、斯かる層は、製造される像形成部材の製造コストや製造時間等も含めた経済性も加味して通常の場合、 $0.1 \sim 10 \mu$ 、好適には $0.1 \sim 7 \mu$ の層厚の範囲で形成されることが望まれる。

第1図に於いては、本発明の像形成部材の好適な実施態様について、内部層7と外部層8として①～⑤のタイプの中の異なる二種類のタイプの $a-Si$ 層を選択、例えば、 p 型と i 型、 p^+ 型と i 型、 n^+ 型と i 型、 p 型と n 型等の組合せとして選択し、これらを接合させて、 $a-Si$ 系層3を形成した例を挙げて、従来のに對するその優位性に就いて説明したが、更に、支持体2側から、 $p \cdot i \cdot n$ 、 $n \cdot i \cdot p$ という様に①～⑤の中の三種類の異なるタイプの $a-Si$

になり、又逆バイアス方向の荷電は、外部層のフリーキャリアを表面方向へ掃き出させる効果を得るために外部層に同様の变化を誘起することになつて、従つて外部層を形成するものとして、上記に説明した空乏層の拡がり効果とフリーキャリアの掃き出し効果が、本発明の目的に達成させる程に期待され得るのであれば従来の電子写真的観点からすれば、使用出来ないといわれていた比較的抵抗値を有するものでも使用され得ることを可能としている。

内部層7と外部層8の中の何れか一方である、電磁波照射側の層でない層、換言すれば、空乏層6に関して電磁波照射側との反対にある層は、空乏層6で発生した電荷を効果的に輸送する機能を荷うと共に、 $a-Si$ 層3の電気容量の大きさに大いに寄与する様に形成することも出来

る。層を接合して $a-Si$ 層を形成した場合も本発明の良好な実施態様となり得る。この場合には、光導電層中に空乏層が二つ存在することになる。

この場合、二つの空乏層に分割して高電界を印加できるため大きな電界の印加が可能となり、高い表面電位を得ることがより容易となる。

$a-Si$ 系層を支持体側から $n \cdot i \cdot p$ 、又は $p \cdot i \cdot n$ の順に形成とした場合には、以下に示す如きの特長を有する様になると共に種々の電子写真プロセスが適用され得る様になる。

即ち、支持体側からの $a-Si$ 系層中への電荷の注入を防ぐ効果がある、更に、表面側と支持体側の両方からの電磁波照射が可能である為、両面同一面位照射や異なる面位照射による同時 add on 方式の面位照射をも可能にする。

そして更に、暗電位消去の為に表面照射(支

持体側からの照射)や接触するNP方式による
裏面照射(支持体側からの電荷注入を促進する)
そして耐久性向上のための裏面照射も可能とな
る。

本発明の電子写真用像形成部材のa-Si系³
を形成する層として①～⑤のタイプのa-Si
層は、後に詳述する様にグロー放電法や反応ス
パッターリング法等による層形成の際に、n型不
純物(形成されるa-Si層を①又は②のタイ
プにする)又は、p型不純物(形成されるa-
Si層を③又は④のタイプにする)、或いは、
両不純物を、形成され³a-Si層中にその量を
制御してドーピングしてやることによつて形成
される。

この場合、本発明者等の実験結果からの知見
によれば、層中の不純物の濃度を $10^{15} \sim 10^{19}$

好適に採用される。

更に、本発明に於いては、グロー放電法とス
パッターリング法とを同一装置系内で併用して
a-Si層を形成しても良い。a-Si層は、
本発明の目的とする電子写真用像形成部材が得
られる可く、その暗抵抗及び光電利得が、例え
ば、Hを含有させて制御される。ここに於いて、
「a-Si層中にHが含有されている」という
ことは、「Hが、Siと結合した状態」、「H
がイオン化して層中に取り込まれている状態」
又は「H₂として層中に取り込まれている状態」
の何れかの又はこれ等の複合されている状態を
意味する。a-Si層へのHの含有は、層を形
成する際、製造装置系内にSiH₄、Si₂H₆等の化
合物又はH₂の形で導入した後、熱分解、グロー放
電分解等の方法によつて、それ等の化合物又は

の¹の範囲内に調整することによつて、より強
いn型(又はより強いp型)のa-Si³層から
より弱いn型(又はより弱い^pp型)のa-Si³層⁴
を形成する事が出来る。

①～⑤のタイプのa-Si層は、グロー放電
法、スパッターリング法、イオンインプラネ
ーション法、イオンプレーティング法等によつ
て形成される。これ等の製造法は、製造条件、
設備資本投下の負荷程度、製造規模、製造され
る像形成部材に所望される電子写真特性等の要
因によつて適宜選択されて採用されるが、所望
する電子写真特性を有する像形成部材を製造す
る為の制御が比較的容易である、①～⑤のタイ
プに制御する為にa-Si層中に不純物を導入
するのにII族又はV族の不純物を置換型で導入
することが出来る等の利点からグロー放電法が

H₂を分解して、a-Si層中に、層の成長に伴
せて含有させても良いし、又、イオンインプラ
ネーション法で含有させても良い。

本発明者の知見によれば、a-Si層中への
Hの含有量は、形成される像形成部材が実際面
に於いて適用され得るか否かを左右する大きな
要因の一つであつて、殊に形成されるa-Si
層をp型又はn型に制御する1つの要素として、
極めて重要であることが判明している。

本発明に於いて、形成される像形成部材を実
際面に充分適用させ得る為には、a-Si層中
に含有されるHの量は通常の場合1～40atomic
%好適には5～30atomic%とされるのが望ま
しい。a-Si層中へのH含有量が上記の数値
範囲に限定される理由の理論的裏付けは今の処、
明確にされておらず推論の域を出ない。而乍ら

数多くの実験結果から、上記数値範囲外のHの含有量では、例えば本発明の像形成部材のa-Si系を構成する内部層又は外部層としての要求に応じた特性に制御するのが極めて困難である、製造された電子写真用像形成部材は照射される電磁波に対する感度が極めて低い、又は場合によつては、該感度が殆んど認められない、電磁波照射によるキャリアーの増加が小さい、等々が認められ、Hの含有量が上記の数値範囲内にあるのが必要条件であることが裏付けられている。a-Si層中へのHの含有は、例えば、グロー放電法では、a-Siを形成する出発物質が SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化合物を使用するので、 SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化合物が分解してa-Si層が形成される際、Hは自動的に層中に含有されるが、更にHの層中への含有を一層効率良く

行なうには、a-Si層を形成する際に、グロー放電を行なう装置系内に H_2 ガスを導入してやれば良い。

スパッターリング法による場合にはAr等の不活性ガス又はこれらのガスをベースとした混合ガス雰囲気中でSiをターゲットとしてスパッターリングを行なう際に H_2 ガスを導入してやるか又は SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化硅素ガス、或いは、不純物のドーピングも兼ねて B_2H_6 、 PH_3 等のガスを導入してやれば良い。

本発明の目的を達成する為にa-Si層中に含有されるHの量を制御するには、蒸着基板温度又は/及びHを含有させる為に使用される出発物質の製造装置系内へ導入する量を制御してやれば良い。更に、a-Si層を形成した後、該層を活性化した水素雰囲気中に晒しても

良い。又、この時a-Si層を結晶温度以下で加熱するのも一つの方法である。殊にa-Si層の暗抵抗を向上させるためには、該加熱処理法は有効な手段である。又、高強度の光の様な電磁波を照射して、a-Si層の暗抵抗を向上させる方法も有効な方法である。

a-Si層中にドーピングされる不純物としては、a-Si層をP型にするには、周期律表第Ⅱ族Aの元素、例えばB、Al、Ga、In、Tl等が好適なものとして挙げられ、n型にする場合には、周期律表第Ⅴ族Aの元素、例えば、N、P、As、Sb、Bi等が好適なものとして挙げられる。これらの不純物は、a-Si層中に含有される量がppmオーダーであるので、光導電層を構成する主物質程その公容量性に注意を払う必要はないが出来る限り公容量性のないも

のを使用するのが好ましい。この様な観点からすれば、形成されるa-Si層の電気的・光学的特性を加味して、例えば、B、Al、P、Sb等が最適である。その他に、例えば、熱拡散やインプラネーションによつてLi等がインターステイシアルにドーピングされることでn型に制御することも可能である。

a-Si層中にドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定されるが、周期律表第Ⅱ族Aの不純物の場合には、通常 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ atomic %、好適には $10^{-5} \sim 10^{-4}$ atomic %、周期律表第Ⅴ族Aの不純物の場合には、通常 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ atomic %好適には $10^{-5} \sim 10^{-4}$ atomic %とされるのが望ましい。

これ等不純物のa-Si層中へのドーピング

方法は、 $a-Si$ 層を形成する際に採用される製造法によつて各々異なるものであつて、具体的には、以降の説明又は実施例において詳述される。有機化合物から成る層^層か又は $a-Si$ 系層が自由表面を有し、該自由表面に、静電像形成の為の帯電処理が施される像形成部材に於いては、支持体^とと該支持体上に設けられる層との間に、静電像形成の際の帯電処理時に支持体側からのキャリアーの注入を阻止する働きのある障壁層を設けるのが一層好ましいものである。この様な支持体側からのキャリアーの注入を阻止する働きのある障壁層を形成する材料としては、選択される支持体の種類及び $a-Si$ 層又は有機化合物から成る層の中の支持体上に形成される層の電気的特性に応じて適宜選択されて適当なものが使用される。その様な障壁層

形成材料としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 等の無機絶縁性化合物、ポリエチレン、ポリカーボ^ネノイト、ポリウレタン、ポリレン等^{和正}の有機絶縁性化合物 Au 、 Ir 、 Pt 、 Rh 、 Pd 、 Mo 等の金属である。

本発明に於ける、有機化合物から成る層は、 $a-Si$ 系層中で発生したキャリアーが、効率良く注入され、該注入されたキャリアーを効果的に輸送する為の層であるから、該層は、注入されたキャリアーを効果的に輸送する様な材料を選択し、 $a-Si$ 系層からのキャリアーの注入がスムーズに行われ得る様な良好な接触状態が形成される様に $a-Si$ 系層に接合した状態で設けられる。

この様な条件を満足すべく、有機^化化合物から^{和正}成る層を形成するには、その形成材料としては

$a-Si$ 系層を構成する内部層又は外部層の中の、有機化合物から成る層と接合されている層が、 n^+ 型、 n 型、又は i 型の場合には電子の易動度に対して正孔易動度の比較的大きいものが、又有機化合物から成る層と接合する前記層が p^+ 型、 p 型又は、 i 型の場合には正孔の易動度に対して電子易動度の比較的大きいものが選択して使用される。その様な材料としては、成膜性、接着性及び要求される抵抗を有するものが多い等の点から、有機化合物の多くのものが好適なものとして挙げられる。

但し、既に形成された有機化合物の層上に、 $a-Si$ 系層を形成する様な場合には、以後の説明でも明白な様に、前記有機化合物としては、耐熱性のものを選択しなければならない。

これらの有機化合物の多くは適当な溶剤に溶

解され、ドクターブレード法、ディッピング法等の通常の塗布方法で、層形成する事が出来る。

本発明に於いて有効に使用される正孔易動度の比較的大きい有機化合物としては PVK 、カルバゾール、 N -エチルカルバゾール、 N -イソプロピルカルバゾール、 N -フェニルカルバゾール、テトラフェニルビレン、1-メチルビレン、ペリレン、クリセン、アトラセン、テトラフェン、2-フェニルナフタリン、アザビレン、フルオレン、フルオレ^ン、1-エチルビレン、アセチルビレン、2,3-ベンゾグリセリン、3,4-ベンゾビレン、1,4-プロモビレン、フェニルインドール、ポリビニルビレン、ポリビニルテトラセン、ポリビニルペリレン、ポリビニルテトラフェン、ポリアクリロニトリル等の有機光導電材料を挙げる事が

できる。電子の易励度の比較的大きな有機化合物としては、PVK:TNF、(単量体でのモル比1:1)に、テトラニトロフルオレン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリデン、テトラシアノフィレン、ジニトロアントラキノン等の有機光導電材料が挙げられる。

第1図に示される像形成部材1に於いては、支持体2上にa-Si系層3、該層3上に有機化合物から成る層4が積層された層形成とされているが、更に、支持体2とa-Si系層3との間に層4とは別の有機化合物から成る層を設けても良い。即ち支持体2とa-Si系層3との間に設けられる上記層としては、層4が電子易励度の比較的大きな場合には、正孔易励度の比較的大きな層とし、層4が正孔易励度の比較的大きな場合には、電子易励度の比較的大きな

層とされる。この様な層を形成する材料としては、層4形成材料として前記した材料の中から選択される。

有機化合物から成る層の層厚は、本発明の目的を達成する為に該層に要求される特性及びa-Si系層との関係に於いて適宜決定されるものであるが、通常は5~80μ、好適には10~50μとされるのが望ましいものである。

第1図に示される電子写真用像形成部材の如き有機化合物から成る層4が自由表面を有するが又はa-Si系層3が自由表面を有し、該自由表面に、帯電像形成のための帯電処理が施される像形成部材に於いては、支持体2と、該支持体2上に設けられる層との間に帯電像形成の際の帯電処理時に支持体2側からのキャリアーの注入を阻止する働きのある障壁層を設けるのが

好ましいものである。この様な働きのある障壁層を形成する材料としては、選択される支持体2の種類及び支持体2上に形成される層の電気的特性に応じて適宜選択されて適当なものが使用される。その様な障壁層形成材料としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO_x 等の無機化合物、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリレン等の有機化合物、Au、Ir、Pt、Ba、pd、Mo等の金属が挙げられる。

第2図に示される電子写真用像形成部材9は、自由表面14を有する表面被覆層13を有する以外、支持体10、有機化合物から成る層11、内部層16と外部層17とを接合して形成された空乏層15を層中に有するa-Si系層に於いては第1図に示される像形成部材1と本質的に異なるものではない。而して、表面被覆層13

に要求される特性は、適用する電子写真プロセスによつて各々異なる。即ち、例えば、特公昭42-23910号公報、同43-24748号公報に記載されている如きNP方式の様な電子写真プロセスを適用するのであれば、表面被覆層13は、電気的絶縁性であつて、帯電処理を受けた際の帯電荷保持能が充分あつて、ある程度以上の厚みがあることが要求されるが、例えば、カールソンプロセスの如き電子写真プロセスを適用するのであれば、帯電像形成後の明部の電位は非常に小さいことが望ましいので表面被覆層13の厚さとしては非常に薄いことが要求される。表面被覆層13は、その所望される電気的特性を満足するのに加えて、a-Si系層12に化学的・物理的に悪影響を与えないこと、a-Si系層12との電気的接触性及び

接着性、更には耐湿性、耐摩耗性、クリーニング性等を考慮して形成される。

表面被覆層 13 の形成材料として有効に使用されるものとして、その代表的なのは、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ四弗化エチレン、ポリ三弗化塩化エチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、六弗化プロピレン-四弗化エチレンコポリマー、三弗化エチレン-弗化ビニリデンコポリマー、ポリブテン、ポリビニルブチラール、ポリウレタン等の合成樹脂、ジアセテート、トリアセテート等のセルロース誘導体等が挙げられる。これ等の合成樹脂又はセルロース誘導体は、フィルム状とされて α -Si 系層 12 上に

に貼合されても良く、又、それ等の塗布液を形成して、 α -Si 系層 12 上に塗布し、層形成しても良い。

表面被覆層 13 の層厚は、所望される特性に応じて、又、使用される材質によつて適宜決定されるが、通常の場合、 $0.5 \sim 70 \mu$ 程度とされる。殊に表面被覆層 13 が先述した保護層としての機能が要求される場合には、通常の場合、 10μ 以下とされ、逆に電気的絶縁層としての機能が要求される場合には、通常の場合 10μ 以上とされる。而乍ら、この保護層と電気絶縁層とを差別する層厚値は、使用材料及び適用される電子写真プロセス、設計される電子写真用像形成部材の構造によつて、変動するもので、先に 10μ という値は絶対的なものではない。

支持体 2 としては、導電性でも電気絶縁性で

あつても良い。導電性支持体としては、例えばステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nd、Te、V、Ti、Pt、Pd 等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。電気絶縁性支持体としてはポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミックス、紙等が通常使用される。これ等の電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面を導電処理されるのが望ましい。

例えば、ガラスであれば、 In_2O_3 、 SnO_2 等でその表面が導電処理され、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、Al、Ag、Pb、Zn、Ni、Au、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、

Ti、Pt 等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によつて、その形状は決定されるが、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。支持体の厚さは、所望通りの像形成部材が形成される様に適宜決定されるが、像形成部材として可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮される範囲内であれば、可能な限り薄くされる。而乍ら、この様な場合、支持体の製造上及び取扱い上、機械的強度等の点から、通常は、 10μ 以上とされる。

本発明の目的を達成する為の必要条件の一つである α -Si 系層を構成する内部層及び外部

層中に含有されるHの量は前記した微細組織であつて、その含有量は、微細組織内において、その層に要求される特性が満足した状態で得られるべく適宜決定されるが、重要なことは含有されたHは要求される特性が付与されるのに有効に寄与する状態で含有されている必要があることである。

又、本発明の目的を達成する為の必要条件の別な一つである、内部層或いは外部層となるa-Si層中にドーピングされる不純物の濃度は前記した微細組織であつて、そのドーピング量は、微細組織内において、その層に要求される特性が満足される状態で得られるべく適宜決定されるが、特に有効に作用する空乏層が形成されるには、 $\sqrt{\frac{NaNd}{Na+Nd}}$ なる値が次の範囲にある様に、Na、Nd の量を決めると一層好ましいものである。

18はグロー放電蒸着槽であつて、内部にはa-Si系層を形成する為の基板19が固定部材20に固定されており、基板19の下部側には、基板19を加熱する為のヒーター21が設置されている。蒸着槽18の上部には、高周波電源22と接続されている誘導コイル23が巻かれており、前記高周波電源22がONされると誘導コイル23に高周波電力が投入されて、蒸着槽18内にグロー放電が生起される様になつている。蒸着槽18の上端部には、ガラス導入管が接続されており、ガスボンベ24、25、26より各々のボンベ内のガスが必要時に蒸着槽18内に導入される様になつている。27、28、29は各々のフローメーターであつてガスの流量を検知する為のメータであり、又、30、31、32は流入バルブ、33、34、35は流出バルブ、36は補助バルブである。

又、蒸着槽18の下部部はメインバルブ37を介して排気装置(図示されていない)に接続されている。45は、蒸着槽18内の真空を破る為のリークバルブである。

である。

即ち、所定の逆バイアス電圧が空乏層に印加された時、なだれ放電やトンネリング現象が起らない様に $\sqrt{\frac{NaNd}{Na+Nd}}$ なる値の上限は決められ、通常は 10^{-10} とされる。下限としては、形成されるa-Si層中の、単位体積当りのSiの自由ダングリングボンドの値Nよりも大きな値とされ、好適にはNよりも $\frac{1}{2}$ 倍以上、最適には1倍以上大きな値とされるのが望ましいものである。

次に本発明の電子写真用微細形成部材を製造するに際し、a-Si層をグロー放電法及びスパッタリング法によつて製造する場合に就て説明する。

第3図は、インダクタンスタイプグロー放電法によつて、a-Si層を製造する為のグロー放電装置の模式的図である。

第3図のグロー放電装置を使用して、基板19上に所望特性のa-Si系層を形成するには、先ず、所定の洗浄処理を施した基板19を洗浄化面を上面にして固定部材20に固定する。

基板19の表面を洗浄化するには、通常、実施されている方法、例えば、アルカリ又は酸等による化学的処理法が採用される。又、ある程度洗浄化した後蒸着槽18内の所定位置に設置し、その上にa-Si系層を形成する前にグロー放電処理を行つても良い。この場合、基板19の洗浄処理からa-Si系層形成迄同一系内で真空を破ることなく行うことが出来るので、洗浄化した基板面に汚物や不純物が付着するのを避けることが出来る。基板19を固定部材20に固定したら、メインバルブ37を全開して蒸着槽18内の空気を矢印Aで示す様に排気して、真

空度 $\approx 10^{-3}$ torr 程度にする。

次に補助バルブ 36 を全開し、続いて流出バルブ 33、34、35、流入バルブ 30、31、32 を全開し、フローメーター 27、28、29 内も脱気する。その後蒸着槽 18 内が所定の真空度に達したら補助バルブ 36、流入バルブ 30、31、32、流出バルブ 33、34、35 を閉じる。続いて、ヒーター 21 を点火して基板 19 を加熱し所定温度に達したら、その温度に保つ。ガスポンベ 24 は a-Si を形成する為の原料ガス用であつて、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、又は、それ等の混合物等が貯蔵されている。又、ポンベ 25 及びポンベ 26 は形成する a-Si 層を ①～⑤ のタイプに制御するのに該層中に不純物を導入する為の原料ガス用であつて、 PH_3 、 P_2H_4 、 B_2H_6 、 AsH_3 等が貯蔵されている。

~ 3 torr に保つ。次いで、蒸着槽 18 外に巻かれた誘導コイル 23 に高周波電源 22 により所定周波数、通常の場合は $0.2 \sim 30$ MHz の高周波電力を供給してグロー放電を蒸着槽 18 内に起すと、a-Si 形成用の原料ガス、例えば、 SiH_4 ガスが分解して、基板 19 上に Si が蒸着されて内部層が形成される。

形成される a-Si 層中に不純物を導入する場合には、ポンベ 25 又は 26 より不純物生成用のガスを、a-Si 層形成時に蒸着槽 18 内に導入してやれば良い。この場合、例えば流出バルブ 34 を適当に調節することにより、ポンベ 25 よりの蒸着槽 18 へのガスの導入量を適切に制御することが出来る。従つて、形成される a-Si 層中に導入される不純物の量を任意に制御することが出来る他、更に、a-Si 層の厚み方向に

特開昭 54-143645(16)

基板 19 が所定の温度に達したのを確認した

後、ポンベ 22 のバルブ 38 を開け、出口圧ゲージ 41 の圧を所定圧に調整し、次いで流入バルブ 30 を徐々に開けて、フローメーター 27 内へ例えば SiH_4 等の a-Si 形成用の原料ガスを流入させる。引き続き、補助バルブ 36 を所定位置まで開け、次いでピラニーゲージ 44 の示す値を注視しながら、流出バルブ 33 を徐々に開けて、ポンベ 24 から蒸着槽 18 内に供給されるガスの流量を調整する。形成される a-Si 層中に強いて前記した不純物をドーピングしない場合には、蒸着槽 18 内にポンベ 24 より a-Si 形成用の原料ガスが導入された時点に於いて、ピラニーゲージ 44 を注視しながらメインバルブ 37 を調節して、所定の真空度、通常の場合は、a-Si 層を形成する際のガス圧で 10^{-3}

不純物の量を変化させることも容易に成し得る。

上記の様にして、基板 19 上に先ず内部層を所定厚で形成した後、次の様にして外部層を形成して a-Si 系層全体を形成する。

先ず第 1 の例としては内部層をポンベ 24 から供給される a-Si 形成用の原料ガスのみを蒸着槽 18 内に導入して形成した場合には、外部層を形成する際、ポンベ 24 からの a-Si 形成用の原料ガスにポンベ 25 又はポンベ 26 からの不純物用の原料ガスを混合して蒸着槽 18 内に導入して、既に形成されている内部層とはタイプの異なる外部層を形成する。

第 2 の例としては、内部層を、例えば、ポンベ 24 からの a-Si 形成用の原料ガスにポンベ 25 からの不純物用の原料ガスを混合して蒸着槽 18 内に導入して形成した場合には、外部層と

しては、ポンベ24からの α -Si形成用の原料ガスのみか又はポンベ24からの α -Si形成用の原料ガスにポンベ26からの不純物用の原料ガスを混合して蒸着箱18に導入して、既に形成されている内部層とはタイプの異なる外部層を形成する。

第3の例としては、内部層をポンベ24からの α -Si形成用の原料ガスと、例えばポンベ25からの不純物用の原料ガスとの混合ガスを蒸着箱18内に導入して形成した後、内部層を形成した時とは、 α -Si形成用の原料ガスと不純物用の原料ガスとの混合比を変えた混合ガスを蒸着箱18内に導入して外部層を形成する。

以上の様な方法によつて、内部層と外部層を形成することによつて、内部層と外部層との接合部に空乏層が形成され、本発明の目的とする

電子写真用像形成部材の α -Si系層が形成されたことになる。

光導電層を $p \cdot i \cdot n$ 、 $n \cdot i \cdot p$ 等の層形成の様に空乏層を2つ有する様に形成するには上記の3つの方法を所望に従つて適宜選択して層形成すれば良いものである。

第3図に示されるグロー放電蒸着装置に於いては、RF (radio frequency) イングクタンスタイプグロー放電法が採用されているが、その他、RFキャパシタンスタイプ、DC二極タイプ等のグロー放電法も採用される。

形成される α -Si系層の特性は成長時の基板温度に大きく依存するのでその制御は精密に行うのが好ましい。本発明に於いては基板温度を通常は50~350℃、好適には100~200℃の範囲とすることによつて、電子写真用とし

て有効な特性を有する α -Si系層が形成される。更に基板温度は α -Si層形成時に連続的又は断続的に変化させて所望の特性を得る様にすることも出来る。又、 α -Si層の成長速度も α -Si層の物性を大きく左右する要因であつて、本発明の目的を達成するには通常の場合0.5~100 Å/sec好適には1~50 Å/secとされるのが好ましい。

第4図は、スパッターリング法によつて、本発明の像形成部材を製造する為の装置の一つを示す模式的説明図である。

46は蒸着箱であつて、内部には、 α -Si系層を形成する為の基板47が蒸着箱46とは電気的に絶縁されている導電性の固定部材48に固定されて所定位置に設置されている。基板47の下方には、基板47を加熱する為のヒーター

49が配置され、上方には、所定間隔を設けて基板47と対向する位置には多結晶又は単結晶シリコンターゲット50がスパッター用電極51に取り付けられて配置されている。

基板47が設置されている固定部材48とシリコンターゲット50間には、高周波電源79によつて、高周波電圧が印加される様になつてゐる。又、蒸着箱46には、ポンベ52、53、54、55が各々、流入バルブ56、57、58、59、フローメータ60、61、62、63、流出バルブ64、65、66、67、補助バルブ68を介して接続されており、ポンベ52、53、54、55より各々必要時に蒸着箱46内に所望のガスが導入される様になつてゐる。

今、第4図の装置を用いて、基板47上に空乏層を有する α -Si系層を形成するには先ず、

メインバルブ69を全開して蒸着槽46内の空気を矢印Bで示す様に、適当な排気装置を使用して排気し、次いで補助バルブ68、流入バルブ56~59、流出バルブ64~67を全開して蒸着槽46内を所定の真空度にする。

次に、ヒーター49を点火して基板47を所定の温度まで加熱する。スパッターリング法によつて α -Si層を形成する場合、この基板47の加熱温度は、通常50~350℃、好適には100~200℃とされる。この基板温度は、 α -Si層の成長速度、層の構造、ボイドの存否等を左右し、形成された α -Si層の物性を決定する一要素であるので充分なる制御が必要である。又、基板温度は、 α -Si層の形成時に、一定に保持しても良いし、又 α -Si層の成長と共に上昇又は下降又は上下させても良い。例えば、 α -Si

層の形成初期に於いては、比較的低い温度 T_1 に基板温度を保ち、 α -Si層がある程度成長したら T_1 よりも高い温度 T_2 まで基板温度を上昇させながら α -Si層を形成し、 α -Si層形成終期には再び T_1 より低い温度 T_3 に基板温度を下げる等して、 α -Si層を形成することが出来る。この様にすることによつて、 α -Si層の電氣的・光学的性質を層厚方向に一定若しくは連続的に変化させることが出来る。

又、 α -Siは、その層成長速度が、他の、例えば、Se等に較べて遅いので、形成する層厚が厚くなると層形成初期に形成された α -Si(基板側に近い α -Si)は、層形成終了迄の間に、層形成初期の特性を推移させる恐れが充分考えられるので、層の厚み方向に一樣な特性を有する α -Si層を形成するためには層形成開始から層

形成終了時に亘つて基板温度を上昇させ乍ら層形成するのが望ましい。この基板温度制御操作はグロー放電法を採用する場合にも適用される。

基板47が所定の温度に加熱されたことを検知した後、流入バルブ56~59、流出バルブ64~67、補助バルブ68を閉る。

次に、出口圧ゲージ76を注視し乍ら、バルブ71を徐々に開けて、ポンペ53の出口圧を所定圧に調整する。続いて、流入バルブ57を全開してフローメーター61内に、例えばArガス等の雰囲気ガスを流入させる。その後、補助バルブ68を全開し、次いでメインバルブ69及び流出バルブ65を調整し乍ら雰囲気ガスを蒸着槽47内に導入し、所定の真空度に蒸着槽47内を保つ。

次に、出口圧ゲージ75を注視し乍らバルブ

71を徐々に開けて、ポンペ52の出口圧を調整する。続いて、流入バルブ56を全開してフローメーター60内に H_2 ガスを流入させる。

次いでメインバルブ69及び流出バルブ64を調節しながら H_2 ガスを蒸着槽47内に導入し所定の真空度を保つ。この H_2 ガスの蒸着槽47への導入は、基板47上に内部層として形成される α -Si層中にHを含有させる必要がない場合には省略される。 H_2 ガス及びArガス等の雰囲気ガスの蒸着槽47内への流量は所望する物性の α -Si層が形成される様に適宜決定される。

例えば、雰囲気ガスと H_2 ガスとを混合する場合には蒸着槽47内の混合ガスの圧力としては真空度で、通常は $1 \cdot 0^{-2} \sim 1 \cdot 0^{-1}$ torr、好適には $5 \times 1 \cdot 0^{-2} \sim 3 \times 1 \cdot 0^{-2}$ torrとされる。ArガスはHeガス等の稀ガスに代えることも出来る。

形成される α -Si 層中に強いて前記した不純物をドーピングしない場合には、蒸着箱47内に所定の真空度になるまで、雰囲気ガス及び H_2 ガス又は雰囲気ガスが導入された後、高周波電源79により、所定の周波数及び電圧で、基板47が設置されている固定部材48とスパッター用電極51間に高周波電圧を印加して放電させ、生じた、例えばArイオン等の雰囲気ガスのイオンでシリコンターゲットをスパッターリングし、基板47上に内部層としての α -Si層を形成する。

形成される α -Si層中に不純物を導入する場合には、ポンプ53又は54より不純物形成用の原料ガスを、 α -Si層形成時に蒸着箱49内に導入してやれば良い。この場合の導入法は、第3図に於いて説明したのと同様である。

れた層の物性を左右する大きな要因の一つである。本発明の目的を達成する為の α -Si層の成長速度は、通常の場合 $0.5 \sim 100 \text{ \AA/sec}$ 、好適には $1 \sim 50 \text{ \AA/sec}$ とされるのが望ましい。スパッターリング法に於いてもグロー放電法と同様に不純物のドーピングによつて形成される α -Si層をn型或いはp型に調整することが出来る。不純物の導入法は、スパッターリング法に於いてもグロー放電法と同様であつて、例えば、 PH_3 、 P_2H_4 、 B_2H_6 等の如き物質をガス状態で α -Si層形成時に蒸着箱43内に導入して、 α -Si層中にP又はBを不純物としてドーピングする。その他、又、形成された α -Si層に不純物をイオンインプランテーション法によつて導入しても良い。

上記の如にして基板47上に先ず内部層を所定厚で形成した後、第3図に於いて説明したのと同様に内部層上に外部層を形成する。

第4図の説明に於いては、高周波電界放電によるスパッターリング法であるが、別に直流電界放電によるスパッターリング法を採用しても良い。高周波電圧印加によるスパッターリング法に於いては、その周波数は通常 $0.2 \sim 30 \text{ MHz}$ 好適には $5 \sim 20 \text{ MHz}$ とされ、又、放電電流密度は通常 $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 、好適には $1 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ とされるのが望ましい。又、充分なパワーを得る為には通常 $100 \sim 5000 \text{ V}$ 、好適には $300 \sim 5000 \text{ V}$ の電圧に調節されるのが良い。

スパッターリング法によつて、製造する際の α -Si層の成長速度は、主に基板温度及び放電条件によつて決定されるものであつて、形成さ

実施例1

完全にシールドされたクリーンルーム中に設置された第3図に示す装置を用い、以下の如き操作によつて電子写真用像形成部材を作製した。表面が滑らかにされた 0.2 mm 厚 5 cm φのモリブデン板(基板)19を、グロー放電蒸着箱18内の所定位置にある固定部材20に堅固に固定した。基板19は、固定部材20内の加熱ヒーター21によつて $\pm 0.5^\circ \text{C}$ の精度で加温された。温度は、熱電対(アルメル-クロメル)によつて基板裏面を直接測定されるようになされた。次いで系内の全バルブが閉じられていることを確認してからメインバルブ37を全開して、箱18内が排気され、約 $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ の真空度にした。その後ヒーター21の入力電圧を上昇させ、モリブデン基板温度を検知しながら入力電

圧を変化させ、1500の一定値になるまで安定させた。

その後、補助バルブ36、ついで流出バルブ33、34、35を全開し、フローメータ27、28、29内も十分脱気真空状態にされた。バルブ33、34、35、27、28、29を閉じた後、シランガス(純度99.999%)ポンペ24のバルブ38を開け、出口圧ゲージ41の圧を1kg/cm²に調整し、流入バルブ30を徐々に開けてフローメータ27内へシランガスを流入させた。引きつづいて、流出バルブ33を徐々に開け、ついで補助バルブ36を徐々に開け、ピラニゲージ44の読みを注視しながら補助バルブ36の開口を調整し、槽内が 1×10^{-2} torr になるまで補助バルブ36を開けた。槽内圧が安定してから、メインバルブ37を徐々に

に閉じピラニゲージ44の指示が0.5 torr になるまで開口を絞った。内圧が安定するのを確認してから、高周波電源22のスイッチをon状態にして、誘導コイル23に、5 MHzの高周波電力を投入し、槽内18のコイル内部(槽上部)にグロー放電を発生させ、30 Wの入力電力とした。上条件で基板上に α -Si層膜を生長させ、1時間同条件を保つた後、その後、高周波電源22をoff状態とし、グロー放電を中止させた状態で、ジボランガス(純度99.999%)ポンペ25のバルブを開き、出口圧ゲージ42の圧を1kg/cm²に調整し、流入バルブ31を徐々に開けフローメータ28にジボランガスを流入させた後、流出バルブ34を徐々に開け、フローメータ28の読みが、シランガスの流量の0.08%になる様に流出バルブ34の開口を

定め、安定化させた。

引き続き、再び高周波電源22をon状態にして、グロー放電を再開させた。こうしてグロー放電を更に1時間持続させた後、加熱ヒーター21をoff状態にし、高周波電源22もoff状態とし、基板温度が1000℃になるのを待つてから流出バルブ33、34を閉じメインバルブ37を全開にして、槽内を 10^{-2} torr以下にした後、メインバルブ37を閉じ槽18内をリークバルブ45によつて大気圧として基板を取り出した。この場合、基板上に形成された α -Si系層の全厚は約3μであつた。

次いで、上記 α -Si系層上にPVKをトルエンに溶解して作つた塗布液をドクターブレード法によつて塗布した。次にこれをトルエンを蒸発させるため80℃の雰囲気中に約2時間放置し

た。乾燥後のPVK膜の厚さは約15μであつた。こうして得られた像形成部材Aに次に示す様な方法の画像形成処理を施した。

先ず、暗中に於いて、電源電圧5500Vで負コロナ放電をその像形成表面に行い、次いで、151ux.secの露光量で像形成表面より画像露光を行つて静電像を形成し、該静電像をカスケード法により正荷電されたトナーで現像して転写紙上に転写・定着を行つた。この時、帯電後、現像終了までの処理時間は数秒程度であつたが解像度が高く極めて鮮明な転写画像が得られた。又、更に、上記処理時間が10秒を越えても、殆んど転写画像のコントラストの低下は見られなかつた。

実施例2

SiH₄ガスに対し、0.01%の割合でB₂H₆ガス

を混合した状態でグロー放電を行なわせて、外部層を形成した以外は実施例1と同様の方法でアルミニウム基板上に層中に空乏層を形成した厚み3 μ のa-Si系層を得た。このa-Si層上に、PVKをトルエンに溶解して得た塗布液を、ドクターブレード法にて塗布し、次にこれを溶媒を蒸発させるため、80℃の雰囲気中に約2時間放置した。乾燥後のPVKの層厚は約20 μ であつた。この様にして形成した仮形成部材Bを暗中に於いて高電圧6000Vで負コロナ帯電を行い、次いで15 $\frac{hr}{sec}$ の露光量で、仮形成表面より面照露光を行つて、帯電像を形成し、該帯電像をカスケード法により、正荷電されたトナーで現像して転写紙上に転写・定着を行つた所、解像度が高く極めて鮮明な面像が得られた。

の所定位置に、ポリアクリロニトリル層を上面に於いてヒーター49とは約10 cm 離して堅固に固定した。基板47と対向した電極上には、多結晶シリコン板(純度99.999%)ターゲット50が基板47と平行に約4.5 cm 離されて対向するように固定された。

箱46内は、メインバルブ69を全開して一旦 5×10^{-7} torr 程度まで真空にされ、(このとき、系の全バルブは閉じられている)、補助バルブ68および流出バルブ64、65、66、67が開られ十分に脱気された後、流出バルブ64、65、66、67と補助バルブ68が閉じられた。

基板47は、加熱ヒーター回路が入力され、200℃に保たれた。そして水素(純度99.99995%)ポンプ52のバルブ71を開け、出口圧力

実施例3

1%のNaOH溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を洗浄した厚さ1 cm 、大きさ10 $\text{cm} \times 5\text{cm}$ のアルミニウム基板を用意して、これに、ポリアクリロニトリルをジメチルホルムアミドに溶解して得た塗布液をドクターブレード法にて塗布した。次にこれをジメチルホルムアミドを蒸発させるために約80℃の雰囲気中に約1時間、次に熱処理の目的で約250℃の雰囲気中に約2時間放置した。ポリアクリロニトリル層の乾燥後の厚さは20 μ であつた。こうして得たポリアクリロニトリル層上に第4図に示す装置を用い、以下の様にスパッタリング法にてa-Si系層を形成した。

まずポリアクリロニトリル層を有する基板47を箱46内の所定位置にある固定部材48

計75によつて1 kg/cm^2 に出口圧を調整した。続いて、流入バルブ55を徐々に開いて、フローメータ60内に水素ガスを流入させ、続いて、流出バルブ64を徐々に開き更に、補助バルブ68を開いた。

箱46の内圧を、圧力計70で検知しながら流出バルブ64を調整して 5×10^{-6} torr まで流入させた。因き続きアルゴン(純度99.9999%)ガスポンプ53のバルブ72を開け、出口圧力計70の読みが1 kg/cm^2 になる様に調整された後、流入バルブ57が開けられ、続いて流出バルブ65が徐々に開けられ、アルゴンガスを箱内に流入させた。圧力計70の指示が 5×10^{-4} torr になるまで、流出バルブ65が徐々に開けられ、この状態で流量が安定してから、メインバルブ69が徐々に閉じられ、箱内圧が1 \times

10⁻² torrになるまで開口が絞られた。続いて、ジボランガス（純度 99.9995 %）ポンペ 5 4 のバルブ 7 3 を開き、出口圧ゲージ 7 7 を 1 kg/cm² に調整し流入バルブ 5 8 を開き、徐々に流出バルブ 6 6 を開けフローメータ 6 2 の読みから、水素ガスのフローメータ 6 0 の示す流量の約 1.0 % の流量で流入されるように流出バルブ 6 6 を調整した。フローメータ 6 0 , 6 1 , 6 2 , が安定するのを確認してから、高周波電源 7 9 を on 状態にし、ターゲット 5 0 および固定部材 4 8 間に 13.56 MHz , 500 V , 1.6 KV の交流電力が入力された。この条件で安定した放電を続ける様にマッチングを取りながら層を形成した。この様にして 4 0 分放電を続け内部層を形成した。その後高周波電源 7 9 を off 状態にし、放電を一旦中止させた。引き続き流出バルブ 6 4

た。基板温度が 1 0 0 °C 以下になるのを待つて、流出バルブ 6 0 , 6 1 , 6 3 を閉じ、補助バルブ 6 8 を閉じた後、メインバルブ 6 9 を全開して槽内のガスを抜いた。その後メインバルブ 6 9 を閉じてリークバルブ 8 0 を開いて大気圧にリークしてから基板を取り出した。

この場合、形成された a-Si 系層の厚さは、2 μm であった。

このサンプルを像形成部材 C とした。この像形成部材 C を暗中に於いて電源電圧 6 0 0 0 V で正コロナ帯電を行い、次いで 1 5 lux sec の露光量で、像形成表面より画像露光を行つて、静電像を形成し、該静電像をカスケード法により、負荷電されたトナーで現像して転写紙上に転写・定着を行つた所、解像度が高くて極めて鮮明な画像が得られた。

特開 昭 54-143645(22)

6 5 , 6 6 を閉じメインバルブ 6 9 を全開して槽内ガスを抜き、5 × 10⁻² torr まで真空にした。その後内部層形成の場合と同様に、水素ガス、Ar ガスを導入してメインバルブ 6 9 の開口を調節して槽内圧を 2 × 10⁻² torr とした。続いて、ホスフィンガス（純度 99.9995 %）ポンペ 5 5 のバルブ 7 4 を開け出口圧を出口圧力ゲージ 7 8 の読みが 1 kg/cm² になるよう調整し、流入バルブ 5 9 を開け、流出バルブ 6 7 を徐々に開けて、フローメータ 6 3 によつて水素ガス流量の 1.0 % の流量となるよう調整された。水素、アルゴン、ホスフィンのガス流量が安定してから、再び高周波電源 7 9 を ON 状態にして 1.6 KV 印加し放電を再開した。この条件で、4 0 分間放電を続けたのち、高周波電源 7 9 を off 状態とし、加熱ヒーター 4 9 の電源も off 状態とし

実施例 4

実施例 3 と同様な方法で、Al 基板上に、ポリアクリロニトリル層（層厚約 1 5 μm）, a-Si 系層（層厚 1 μm）を形成した後、更にその上から実施例 2 と同様な方法で PVK:TNF を塗布した（層厚約 1 5 μm）。

この様にして製造した像形成部材 D を使用して実施例 3 と同様な方法で画像処理を行つた所、高品質の転写画像が得られた。

実施例 5

ポリエチレンテレフタレートシート（厚さ 1 0 0 μm）に Al をうすく蒸着したものを基板とした以外は実施例 1 と同様にして像形成部材 E を得た。これを使用して画像露光を基板側から行つた以外は実施例 1 と同様の方法で画像処理を行つた。得られた転写画像は高品質のもの

であつた。

実施例 6

実施例 3 と同様な方法で、Al 基板上にポリ
アクリロニトリル層（厚さ約 1.5μ ）a-Si 系
層（厚さ約 1μ ）を形成した後 a-Si 系層上に
ポリカーボネート樹脂を乾燥後の厚さが 1.5μ
となる様に塗布して、透明な絶縁層を形成し、
像形成部材 F を得た。この像形成部材の絶縁層
表面に一次帯電として、帯電電圧 6000 V で
負コロナ放電を行うと同時に絶縁層表面側から
全面に光照射を行いその後 5 秒程度経過後二次
帯電として帯電電圧 5500 V で正コロナ放電
を行うと同時に露光量 $20 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ で画像露光
を行い、次いで像形成部材表面を一様に全面照
射して静電像を形成した。これをカスケード法
により、正荷電されたトナーで現像して伝写紙上

スフィンガスポンプ 26 からバルブ 40 を通し
て、 1 kg/cm^2 のガス圧（出口圧力ゲージ 41
の読み）で流入バルブ 32、流出バルブ 35 の
調節によつてフローメータ 29 の読みから槽 18
内にシランガスと混合流入された。ガス流入が
安定し槽内圧が一定となり、基板温度が 190°C
に安定してから、実施例 1 と同様に高周波電
源 22 を on 状態として、グロー放電を開始さ
せた。この条件で、30 分間グロー放電を持続
させた後、高周波電源 22 を off 状態としてグ
ロー放電を中止させ内部層の形成を終つた。そ
の後、流出バルブ 33、35 を閉じ、補助バル
ブ 36、メインバルブ 37 を全開にして、箱中
を $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ まで真空にした。その後、補
助バルブ 36、メインバルブ 37 は閉じられ、
流出バルブ 33 を徐々に開け、補助バルブ 36、

特開昭 54-143645(23)

に伝写・定着した所、解像度が高く鮮明な画像
が得られた。

実施例 7

表面が洗浄にされた、コーニング 7059 ガ
ラス（ 1 mm 厚、 $4 \times 4 \text{ cm}$ 、両面研磨したもの）
表面の一方に、電子ビーム蒸着法によつて ITO
（ In_2O_3 ; SnO_2 20 : 1 成型、 600°C 焼成）を
 1200 \AA 蒸着した後 500°C 酸素ふん囲気中で加
熱処理されたものを、実施例 1 と同様の装置
（第 3 図）の固定部材 20 上に ITO 蒸着面を
上面にして設置した。続いて、実施例 1 と同様
の操作によつてグロー放電箱 18 内を 5×10^{-6}
 torr の真空となし、基板温度は 170°C に保
たれた後、シランガスが流され、箱内は、 0.8
 torr に調節された。この時、更にホスフィン
ガスが、シランガスの 0.1 倍となるように、ホ

メインバルブ 37 を上記した内部層形成時と同
じシランガスの流量状態になる様に復起された。
続いて、再び高周波電源 22 を on 状態として、
グロー放電を再開させ、この状態を 1 時間持続
させた後、加熱ヒーター 9 及び高周波電源 22
を off 状態として、基板温度が 100°C になる
のを待つて、流出バルブ 33 を閉じ、メインバ
ルブ 37 と補助バルブ 36 を全開にして、槽 18
内を一旦 10^{-6} torr 以下にしてから、メインバル
ブ 37 を閉じ、槽 18 内をリークバルブ 45 で
リークし基板を取り出した。形成された a-Si
系層の全厚は、約 3.5μ であつた。

この様に形成した a-Si 系層上に実施例
1 と同様に 30μ 厚の PVK 層を形成し、像
形成部材 G とした。こうして得られた像形成部
材 G に就て、画像形成の試験をした。⑥ K V

のコロナ帯電、露光④荷電性現像剤の組み合わせで画像形成処理したところ実用に供しうる良質な画像を得ることが出来た。

4. 図面の簡単な説明

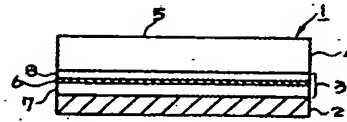
第1図及び第2図は、本発明の電子写真用像形成部材の構成の一例を示す模式的構成断面図、第3図、第4図は本発明の電子写真用像形成部材を製造する為の装置の一例を示す模式的説明図である。

- 1, 9 電子写真用像形成部材
2, 10 支持体 3, 12 a-Si系層
4, 11 有機化合物層 5, 14 自由表面
13 表面被覆層 18, 46 蒸着槽

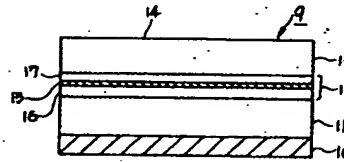
出願人 キヤノン株式会社

代理人(6987)弁理士丸島儀一

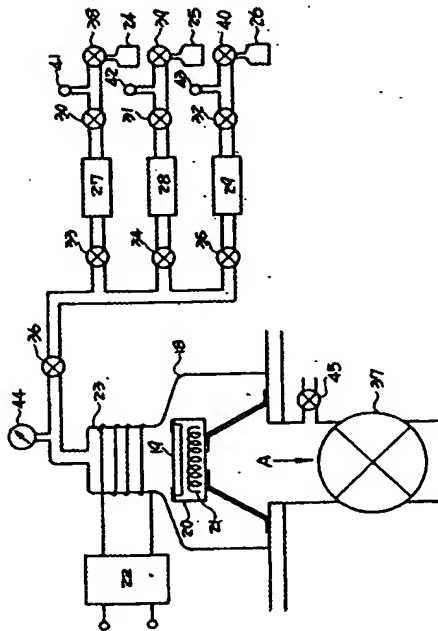
第1図



第2図



第3図



第4図

